

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/029022 A2(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C07C 319/06

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002790

(22) Date de dépôt international :

23 septembre 2003 (23.09.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/11922 25 septembre 2002 (25.09.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FREMY,  
Georges [FR/FR]; Chemin de Coulomme, F-64390  
Sauveterre de Bearn (FR). ESSAYEM, Nadine  
[FR/FR]; Chapulay, F-38540 Saint-Just-Chaleyssin  
(FR). LACROIX, Michel [FR/FR]; 27C, chemin de Mon-  
triblond, F-69009 Lyon (FR). ZAUSA, Elodie [FR/FR];  
11, chemin Nadau, F-33760 Targon (FR).(74) Mandataire : GRANET, Pierre; Atofina, Département  
Propriété industrielle, 4-8, cours Michelet, La Défense 10,  
F-92091 Paris La-Défense Cedex (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)) pour toutes les désignations
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

## Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: CATALYTIC METHOD OF PRODUCING MERCAPTANS FROM THIOETHERS

(54) Titre : PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION DE MERCAPTANS A PARTIR DE THIOETHERS

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a mercaptan from a thioether and hydrogen sulphide. The inventive method is performed in the presence of hydrogen and a catalytic composition comprising a strong acid, such as a heteropolyacid, and at least one metal from group VIII of the periodical table.

(57) Abrégé : Le procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'un thioéther et d'hydrogène sulfuré, est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort, tel qu'un hétéropolyacide et au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

## PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION DE MERCAPTANS A PARTIR DE THIOETHERS

La présente invention concerne le domaine des mercaptans (encore appelés  
5 thiols) et a plus particulièrement pour objet un procédé catalytique pour la fabrication  
de mercaptans à partir de thioéthers et d'hydrogène sulfuré, en présence d'hydrogène  
et d'un catalyseur spécifique.

L'intérêt industriel des mercaptans ou thiols fait que de nombreux travaux  
ont été effectués en vue de la mise au point de la fabrication de ces composés. On  
10 connaît notamment un procédé largement employé qui met en oeuvre la réaction de  
l'hydrogène sulfuré avec un alcool ou une oléfine. Dans une telle réaction, on obtient  
en particulier comme sous-produit un ou plusieurs thioéthers qui résultent de réactions  
secondaires, et principalement de la réaction du mercaptan (formé dans la réaction  
principale) sur le réactif de départ c'est-à-dire soit l'alcool, soit l'oléfine, selon le  
15 procédé utilisé.

Les thioéthers obtenus en tant que sous-produits lors de la fabrication de  
mercaptans n'ont généralement pas d'intérêt commercial.

Des méthodes de conversion de ces thioéthers en vue de leur valorisation ont  
été proposées, visant à les transformer en mercaptans par réaction avec l'hydrogène  
20 sulfuré ( $H_2S$ ) en présence de différents catalyseurs, réaction dite de sulfhydrolyse.

Les procédés existants de sulfhydrolyse mettent en oeuvre cette réaction sous  
pression en utilisant un flux réactionnel constitué exclusivement d' $H_2S$  et de thioéther  
en différentes proportions, en présence de différents systèmes catalytiques.

Le brevet US 4,005,149 décrit ainsi l'obtention de mercaptans (ou thiols) par  
25 réaction de l' $H_2S$  sur des sulfures organiques (autre dénomination des thioéthers) en  
présence, comme catalyseur, d'un sulfure d'un métal du groupe VI et/ou d'un métal du  
groupe VIII, notamment d'un sulfure de cobalt et de molybdène (Co/Mo) imprégné  
sur un support d'alumine. Du disulfure de carbone  $CS_2$  est ajouté au mélange  
réactionnel pour améliorer la conversion du sulfure organique en mercaptan.

30 Dans le brevet US 4,396,778 est décrit un procédé en phase vapeur de  
préparation d'alkyl mercaptans à haut poids moléculaire  $C_1-C_{18}$  en utilisant comme  
catalyseur une zéolithe à larges pores modifiée par du potassium ou du sodium. La  
réaction est menée à une température élevée, supérieure à  $290^\circ C$ .

Les brevets US 2,829,171 et US 3,081,353 décrivent la synthèse de mercaptans plus légers tel le méthyl mercaptan en présence d'alumine activée comme catalyseur. Les températures de réaction mises en œuvre dans ces procédés sont élevées.

5 Des résines échangeuses d'ions fortement acides telles que décrites dans le brevet US 4,927,972 sont des catalyseurs également employés dans les procédés de sulfhydrolyse de thioéthers, mais elles conduisent généralement à un faible rendement.

10 Le brevet US 4,059,636 décrit l'utilisation d'un catalyseur solide comprenant un acide 12-phosphotungstique supporté sur alumine. Ce catalyseur, comparé à un catalyseur usuel tel qu'un molybdène et cobalt supporté sur alumine ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a pour effet une conversion et une sélectivité plus élevées quand il est mis en œuvre dans la réaction de sulfhydrolyse, et ce pour une température de réaction plus faible. Il peut toutefois nécessiter la présence de sulfure de carbone  $\text{CS}_2$  comme promoteur.

15 Aucune indication n'est donnée au sujet de la stabilité dans le temps de ce système catalytique.

Un catalyseur solide comprenant un acide 12-phosphotungstique supporté sur silice est également décrit par le brevet US 5,420,092. Ce document enseigne, plus généralement, la mise en œuvre d'un hétéropolyacide combiné à un métal du groupe

20 VIII, mais dans le domaine éloigné de l'isomérisation des paraffines.

Il a maintenant été trouvé un nouveau procédé catalytique pour la préparation de mercaptans à partir de thioéthers et d'hydrogène sulfuré qui met en œuvre de l'hydrogène dans le flux réactionnel et un catalyseur spécifique. Il présente l'avantage de recourir à des températures plus basses, d'obtenir avec un bon rendement des

25 mercaptans de grande pureté, et de maintenir l'activité élevée du catalyseur au cours du temps.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'un thioéther et d'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort et au

30 moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

La combinaison de l'hydrogène avec cette composition catalytique permet de stabiliser l'activité du catalyseur dans le temps à un niveau élevé et ceci à relativement basse température. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'il est

obtenu dans un milieu sulfurant, connu pour empoisonner les sites actifs des catalyseurs.

L'acide fort utilisable dans la composition catalytique est pris dans le groupe comprenant :

- 5 - (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :
  - (i) un composé de formules :  $H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}, nH_2O$  ou  $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$  dans lesquelles n est un nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de cristallisation, et (s'agissant d'un produit commercial) est généralement
  - 10 compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;
  - (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;
- (b) une zircone sulfatée,
- (c) une zircone tungstée,
- 15 - (d) une zéolithe, et
- (e) une résine cationique.

L' hétéropolyacide (i) est généralement obtenu par la condensation de 2 ou plus oxoacides différents, tels que l'acide phosphorique, l'acide silicique ou l'acide tungstique. Il est soluble dans l'eau ou dans un solvant organique polaire. Le composé

20 de formule :  $H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O$  est connu sous la dénomination d'acide 12-phosphotungstique ou 12-tungstophosphorique, et est disponible dans le commerce. Le composé de formule :  $H_4SiW_{12}O_{40}, nH_2O$  est connu sous le nom d'acide 12-tungstosilicique ou 12-silicotungstique, et est également disponible dans le commerce. Le composé de formule :  $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$  peut être préparé selon le mode

25 opératoire décrit dans la référence suivante : A. P. Ginsberg, Inorganic Synthesis, Vol 27, Published by J. Wiley & sons (1990) pages 105-107.

L'hétéropolyacide (ii) est un sel obtenu par substitution partielle d'un ou plusieurs protons de l'hétéropolyacide (i) par le cation correspondant. Il est clair pour l'homme du métier qu'une telle substitution ne peut être totale, sans quoi l'acidité

30 serait perdue. Un tel sel est préparé à partir d'une solution de l'hétéropolyacide (i) à laquelle est ajoutée la quantité souhaitée du précurseur de l'alcalin ou de l'ammonium. Le précurseur préféré est le chlorure ou le carbonate correspondant. Le sel précipité est séparé, puis séché dans des conditions douces, de préférence par centrifugation

suivie d'une lyophilisation. On peut citer comme référence: N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J.C. Vedrine, *Catal. Lett.*, 34 (1995) pages 224-225.

La zircone sulfatée (b) est préparée par imprégnation d'acide sulfurique sur un support d'oxyde de zirconium conformément au procédé décrit dans la référence :

5 F. R. Chen, G. Coudurier, J-F Joly and J.C. Vedrine, *J. Catal.*, 143 (1993) page 617.

La zircone tungstée (c) est préparée par imprégnation d'oxyde de tungstène sur un support d'oxyde de zirconium, conformément au procédé décrit dans le brevet Soled et al. US 5113034.

10 Selon une première variante de réalisation du procédé selon l'invention, le catalyseur mis en oeuvre dans celui-ci comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e). Cette variante est préférée car, en raison des propriétés de surface spécifique d'un tel acide fort, ce dernier convient généralement comme support. Il n'est donc pas dans ce cas nécessaire de déposer l'acide fort sur un support.

15 La composition catalytique comprend dans ce cas :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort, et

- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du groupe VIII.

20 Selon une deuxième variante de réalisation, le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (i). Cette variante est préférée en raison d'une activité particulièrement avantageuse du catalyseur dans la réaction de sulfhydrolyse.

La composition catalytique comprend dans ce cas :

25 - de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,

- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du groupe VIII, et

30 - de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi parmi la silice  $\text{SiO}_2$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , la zircone  $\text{ZrO}_2$  ou du charbon actif.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'acide fort mis en oeuvre dans le catalyseur est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

Le ou les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique généralement compris dans la composition catalytique mise en oeuvre sont choisis parmi notamment le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine.

5 On préfère employer un métal du groupe VIII choisi parmi le palladium, le ruthénium et le platine, et tout particulièrement le palladium.

Une composition catalytique particulièrement préférée est celle comprenant environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de palladium et 59 % de silice.

10 La composition catalytique mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut être préparée de façon générale de la manière suivante.

Lorsque l'acide fort utilisé est l'un des composés (i), on procède à :

- (1) un traitement thermique du support sous vide à une température comprise entre 90 et 150°C, de préférence autour de 100°C, puis

15 - (2) une imprégnation du support ainsi traité avec une solution aqueuse ou organique de pH acide contenant le composé (i) et un précurseur acide du métal du groupe VIII, puis

- (3) un séchage du solide ainsi obtenu, puis

20 - (4) un traitement par H<sub>2</sub> à une température comprise entre 80 et 300°C, de préférence entre 180 et 250 °C.

Le traitement thermique de l'étape (1) a pour but de désorber l'eau éventuellement adsorbée dans les pores du support.

Dans l'étape (2), on entend par précurseur acide un composé donnant en solution aqueuse un complexe cationique ou anionique dudit métal. Des exemples de  
25 tels composés sont, dans le cas du platine : l'hydroxyde de platine tétramine, le chlorure de platine tétramine, le dinitrodiamine-platine (II), ou encore, dans le cas du palladium, le chlorure de palladium, Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PdCl<sub>4</sub>). Des exemples de tels composés sont encore, dans le cas du platine : l'acide hexachloroplatinique (encore appelé hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène), le tetrachloroplatinate (II)  
30 d'ammonium, l'hexachloroplatinate (IV) d'ammonium. La liste des précurseurs acides est donnée précédemment à titre purement illustratif, sans limiter les composés utilisables comme précurseur acide par l'homme du métier.

Dans l'étape (3), le séchage peut être par exemple réalisé en chauffant le support imprégné, éventuellement sous vide, à une température généralement

comprise entre la température ambiante et 120 °C, durant un temps allant de 30 minutes à 5 heures.

Le traitement par H<sub>2</sub> de l'étape (4) est avantageusement réalisé sur le catalyseur lorsque ce dernier est placé dans le réacteur de sulfhydrolyse, et a pour but la réduction du précurseur acide en métal du groupe VIII.

Lorsque le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e), il peut être préparé selon le même procédé, à l'exception du fait que le traitement thermique n'est pas obligatoire, et doit même être supprimé ou modifié en fonction des caractéristiques du support.

La composition catalytique décrite précédemment est mise en oeuvre dans le procédé de fabrication de mercaptan selon l'invention qui comprend la réaction d'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) sur un thioéther en présence d'hydrogène.

Ce procédé est effectué en phase gaz, dans la mesure où les conditions de température et de pression utilisées sont telles que les réactifs et les produits sont à l'état gazeux.

L'hydrogène introduit dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire H<sub>2</sub>S / H<sub>2</sub> compris entre 10 et 200, de préférence entre 50 et 100.

Le thioéther (ou sulfure organique) utilisé comme réactif de départ a pour formule générale :



dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, ou bien un radical cycloalkyle de 3 à 7 atomes de carbone.

On préfère utiliser comme thioéther de départ un composé de formule (I) dans laquelle R et R' sont identiques. Dans ce cas en effet, il n'est pas nécessaire de procéder à une séparation des thiols obtenus.

Le thioéther encore plus préférentiellement utilisé est le diéthylsulfure (ou éthylthioéther). La réaction de sulfhydrolyse conduit dans ce cas à l'éthylmercaptan (ou éthanethiol).

L'hydrogène sulfuré est introduit dans le procédé en quantité suffisante pour obtenir la conversion du sulfure organique. En général cette quantité correspond à un rapport molaire H<sub>2</sub>S / thioéther compris entre 1 et 40, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 2 et 10.

Les réactifs décrits ci-dessus sont mis en contact, en présence d'une charge de la composition catalytique définie précédemment, dans une zone réactionnelle adaptée, dans des conditions réactionnelles propres à produire le thiol désiré.

On préfère mettre en oeuvre le procédé dans un réacteur alimenté en continu par les réactifs, mais un réacteur de type batch peut également être utilisé.

La température de réaction varie selon le thioéther utilisé et le degré de conversion désiré, mais se situe généralement dans un domaine compris entre 50 et 350°C, de préférence entre 150 et 250°C.

La pression à laquelle la réaction est réalisée varie également dans de larges limites. Habituellement, elle se situe entre la pression atmosphérique et 20 bars, de préférence entre 10 et 15 bars.

Le temps de contact est généralement compris entre 1 et 50 s, de préférence entre 10 et 30 s.

Le thioéther mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut être le sous-produit obtenu dans un procédé de fabrication de thiol par addition de sulfure d'hydrogène sur un alcool ou sur une oléfine, en présence d'un catalyseur et/ou par activation photochimique. Dans cette variante de procédé, on peut ainsi valoriser avantageusement ledit sous-produit.

Les exemples ci-après sont donnés à titre purement illustratifs de l'invention, et ne doivent nullement être interprétés comme une limitation de celle-ci. Dans ces exemples l'abréviation HPW correspond à l'acide 12-phosphotungstique de formule  $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ .

25

#### Exemple 1 : Préparation du catalyseur Pd et HPW supportés sur $SiO_2$

Pour 200 g de  $SiO_2$ , on prépare une solution aqueuse comprenant 6 g de  $PdCl_2$  et 140 g d'HPW (poids exprimé en équivalent acide anhydre, soit avec n égal à 0).

On utilise comme support du catalyseur une silice amorphe ayant une surface spécifique (ou BET) de  $315 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , un diamètre de pores de l'ordre de 12 à 14 nm et un volume poreux de  $1,6 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Ce support est préalablement traité sous vide à une température de 100°C.



L'imprégnation de la solution précédemment obtenue sur le support ainsi traité est réalisée sous vide par aspiration. Une fois la solution imprégnée, le mélange est agité pendant 1 heure à pression atmosphérique.

Le produit obtenu est séché sous vide, à température ambiante, puis est soumis à un traitement par de l'hydrogène à une température de 230°C visant à réduire le palladium.

Le catalyseur obtenu est constitué de 59% en poids de SiO<sub>2</sub>, 1% en poids de Pd et 40% en poids d'HPW.

10

Exemple 2 : Préparation de l'éthyl mercaptan (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-SH) à partir du diéthylsulfure (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) :

On utilise un réacteur tubulaire de 25 mm de diamètre présentant une capacité utile de 200 ml chargé de 200 ml de la composition catalytique préparée selon l'exemple 1.

A travers cette charge, on fait passer par heure, 120 g de diéthylsulfure (soit 1 mole), 210 g d'H<sub>2</sub>S (soit 5 moles) et 0,8 g d'H<sub>2</sub> (soit 0,08 mole).

La pression dans le réacteur est maintenue à 15 bars et la température est fixée à 235°C.

L'analyse en continu des produits bruts de la réaction montre que la conversion initiale du thioéther est de 52% avec un rendement en éthyl mercaptan de 49,3%.

Exemple 3 : Préparation de l'éthyl mercaptan (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-SH) à partir du diéthylsulfure (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) – Evolution de la conversion de l'éthyl mercaptan en fonction du temps :

On répète l'exemple 2 en poursuivant la réaction de sulfhydrolyse pendant 6 jours avec la même charge de composition catalytique, et en procédant périodiquement (en fonction du temps exprimé en jours) à la mesure de la conversion du diéthyl sulfure (DES).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau 1

Temps (jours)	Conversion du DES (en %)
1	54
3	56
4	55
5	56
6	57

5

Le tableau 1 montre que le système catalytique préparé à l'exemple 1 et utilisé en présence d'hydrogène selon le procédé de l'invention a une bonne stabilité au cours du temps.

10

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'un thioéther et d'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort et au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide fort est pris dans le groupe comprenant :

- (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :

- (i) un composé de formules :  $H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}, nH_2O$  ou  $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$  dans lesquelles n est un nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de cristallisation, et est compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;

- (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;

- (b) une zircone sulfatée,

- (c) une zircone tungstée,

- (d) une zéolithe, et

- (e) une résine cationique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e).

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort,

et

- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du groupe VIII.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (i).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

- de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,
- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du groupe VIII, et

- de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi parmi la silice  $\text{SiO}_2$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , la zircone  $\text{ZrO}_2$  ou du charbon actif.

7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que l'acide fort mis en oeuvre dans le catalyseur est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le ou les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique sont choisis parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le ou les métaux sont choisis parmi le palladium, le ruthénium et le platine.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le métal est le palladium.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 5 à 10, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de palladium et 59 % de silice.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'hydrogène est introduit à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire  $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$  compris entre 10 et 200, de préférence entre 50 et 100.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le thioéther utilisé a pour formule générale :



5            dans laquelle R et R', identiques ou différents, représentent un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, ou bien un radical cycloalkyle de 3 à 7 atomes de carbone.

10           14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'hydrogène sulfuré est introduit dans une quantité correspondant à un rapport molaire  $\text{H}_2\text{S}$  / thioéther compris entre 1 et 40, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 2 et 10.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02790

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J27/182 B01J27/186 B01J23/30 B01J21/18 C07C319/04  
C07B45/06 C07C319/06 C07C321/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 059 636 A (D.H. KUBICEK) 22 November 1977 (1977-11-22) cited in the application example II	1,2,5,7
A	US 4 005 149 A (D.H. KUBICEK) 25 January 1977 (1977-01-25) cited in the application the whole document	1,8,13
A	US 2 402 614 A (M.W. FARLOW, ET AL.) 25 June 1946 (1946-06-25) claims 13,14; examples VIII,X	1,8,13
A	US 4 927 972 A (E.F.E. ARRETZ) 22 May 1990 (1990-05-22) cited in the application claim 1; examples	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.


Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2004

Date of mailing of the international search report

24/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ 3/02790

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4059636	A	22-11-1977	NONE	
US 4005149	A	25-01-1977	NONE	
US 2402614	A	25-06-1946	NONE	
US 4927972	A	22-05-1990	FR 2603889 A1	18-03-1988
			CA 1292242 C	19-11-1991
			DE 3766453 D1	10-01-1991
			EP 0260185 A1	16-03-1988
			JP 1719475 C	14-12-1992
			JP 4002587 B	20-01-1992
			JP 63119452 A	24-05-1988
			KR 9008118 B1	31-10-1990

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/03/02790

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J27/182 B01J27/186 B01J23/30 B01J21/18 C07C319/04  
C07B45/06 C07C319/06 C07C321/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07B C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 059 636 A (D.H. KUBICEK) 22 novembre 1977 (1977-11-22) cité dans la demande exemple II	1,2,5,7
A	US 4 005 149 A (D.H. KUBICEK) 25 janvier 1977 (1977-01-25) cité dans la demande le document en entier	1,8,13
A	US 2 402 614 A (M.W. FARLOW, ET AL.) 25 juin 1946 (1946-06-25) revendications 13,14; exemples VIII,X	1,8,13
A	US 4 927 972 A (E.F.E. ARRETZ) 22 mai 1990 (1990-05-22) cité dans la demande revendication 1; exemples	1,2

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/83/02790

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4059636	A	22-11-1977	AUCUN	
US 4005149	A	25-01-1977	AUCUN	
US 2402614	A	25-06-1946	AUCUN	
US 4927972	A	22-05-1990	FR 2603889 A1	18-03-1988
			CA 1292242 C	19-11-1991
			DE 3766453 D1	10-01-1991
			EP 0260185 A1	16-03-1988
			JP 1719475 C	14-12-1992
			JP 4002587 B	20-01-1992
			JP 63119452 A	24-05-1988
			KR 9008118 B1	31-10-1990